

文章编号:1000-582X(2004)02-0128-04

活化粉煤灰超细粉体的制备技术*

方荣利, 阳勇福

(西南科技大学材料学院, 四川绵阳 621010)

摘要:采用高温煅烧与控制 C_2S 晶相转变来活化粉煤灰及制备粉煤灰超细粉体, 用 X 射线衍射法对粉煤灰及活化粉煤灰的矿物组成进行了测定, 结果显示:活化粉煤灰的主要矿物为硅酸二钙(C_2S)和七铝十二钙($C_{12}A_7$)。研究结果显示影响硅酸二钙晶相转变的主要因素有钙硅比、煅烧温度、煅烧时间、样品冷却方式等, 并给出了有利于硅酸二钙晶相转变的最佳参数。通过有效消除阻止 C_2S 晶相转变的干扰因素, 粉煤灰高温烧结对自粉化率可达到 100%, 自粉化料平均粒径小于 $1.0 \mu m$ 。

关键词:粉煤灰; 晶相转变; 自粉化

中图分类号: X705

文献标识码: A

随着火力发电的快速发展, 全国每年排出的粉煤灰高达 1 亿 6 千万 t, 堆放这些粉煤灰不仅占用大量的耕地, 且粉煤灰随风飘入空中, 随雨水进入河流, 严重危害人体健康^[1], 严重制约着我国电力事业的进一步发展^[2]。加大对粉煤灰的利用力度, 可减少粉煤灰对环境的污染, 对促进国民经济高速持续发展具有十分重要的意义。

一般粉煤灰中氧化铝的含量通常在 20% ~ 35%, 是一种制备 Al_2O_3 、 $Al(OH)_3$ 的资源; 但目前粉煤灰绝大多数都是用来生产砖、空心砌块、加气砼等^[3-4], 甚至不少地区用来作路基填料, 这其实是对粉煤灰中氧化铝资源的巨大浪费。但粉煤灰中的主要矿物为莫来石($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)和石英(SiO_2), 其中氧化铝的活性差, 要从莫来石中提取氧化铝十分困难。为从粉煤灰中提取氧化铝, 需对粉煤灰进行矿物相改性处理, 使莫来石中的氧化铝成为活性氧化铝^[5]。为此, 我们在粉煤灰中加入一定量的石灰石, 并在高温下煅烧, 使粉煤灰中的莫来石和石英变为硅酸二钙(C_2S)和七铝十二钙($C_{12}A_7$)。

将粉煤灰与石灰石的混合物经高温煅烧处理, 虽可使粉煤灰中的 Al_2O_3 活化, 但煅烧后的产物都是块状烧结物。为从活化的粉煤灰中提取 Al_2O_3 , 需将块状烧结物粉磨至一定的细度, 这将消耗大量的电能。

若利用 C_2S 晶相转化过程中产生的体积膨胀(处于介稳的 $\beta-C_2S$ 向稳定的 $\gamma-C_2S$ 转变时, 由于两种晶相的密度不同, 转变时体积增大 10%), 造成硅酸二钙连同其它矿物一起粉化^[5], 这样, 块状的烧结产物因自粉化(C_2S 晶相转化产生的体积膨胀粉化), 可省去粉磨工序, 这不仅可节省电能, 而且化学粉碎形成的粉末比机械粉磨得到的粉末更细, 有利于氧化铝的提取。

1 实验部分

1.1 主要原料与设备

1.1.1 主要原料

1) 粉煤灰: 江油火电厂排出的废渣, 其化学组成如表 1 所示。

2) 石灰石: 从市场购买, 其化学组成如表 1 所示。

表 1 粉煤灰和石灰石的化学组成 %

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	LOSS
石灰石	52.60	0.24	0.62	0.78	1.34	42.64
粉煤灰	5.90	60.33	22.16	4.96	0.20	6.43

1.1.2 主要设备

1) SX₃-4-13 型全纤维快速升温高温炉: 湖南湘潭市中山电炉有限公司

2) PHS-25 型酸度计: 成都方舟科技开发公司

3) 红外干燥箱: 上海实验仪器厂

* 收稿日期: 2003-10-23

基金项目: 科技部中小企业技术创新基金项目(03C26215100240)

作者简介: 方荣利(1940-), 男, 四川遂宁市人, 西南科技大学教授, 主要从事工业废渣资源化与生态材料的研究。

4) MS2000 激光粒度分析仪:英国马尔文仪器有限公司

5) X 射线衍射仪:D/Max-2000pc(日本理学)

1.2 实验方法

将粉煤灰和石灰石碎粒在 100 ~ 105 °C 烘干 2 h, 并磨细至通过 0.08 mm 方孔筛的筛余小于 6%, 按拟定的 CaO/SiO₂ 比配料, 加水成型, 并按拟定的煅烧温度、煅烧时间进行煅烧, 然后按拟定的冷却方式冷却。试样自粉化后做粒度分析, 并以试样中的粒径小于 0.01 mm 的颗粒所占重量百分率作为自粉化率。

2 实验结果与讨论

2.1 粉煤灰的矿物组成

用 X 射线衍射法对火电厂排出的废渣粉煤灰的矿物组成进行检测分析, 试样中的主要矿物相为莫来石(3Al₂O₃ · 2SiO₂) 和石英(SiO₂) (图 1)。由于莫来石中的 Al₂O₃ 的活性差, 采用酸法、碱法从莫来石中提取氧化铝均不可能(表 2)。

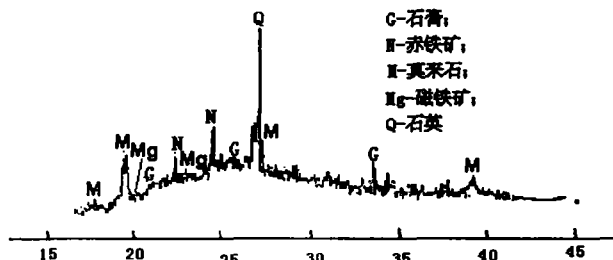


图 1 粉煤灰的 X 射线衍射图

表 2 酸、碱液从粉煤灰中提取 Al₂O₃ 后浸取渣的化学组成

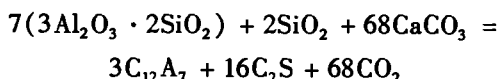
%

序号	试样	浸取剂	浸取温度与时间	粉煤灰与浸取渣的化学组成					
				LOSS	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO
1	粉煤灰	—	—	6.43	60.33	5.90	4.96	22.16	0.20
2	粉煤灰浸取渣	10% 碳酸钠液	60°C (4h)	6.48	60.36	5.84	4.86	22.24	0.21
3	粉煤灰浸取渣	10% 碳酸钠液	100°C (4h)	6.42	60.28	5.89	4.91	22.36	0.18
4	粉煤灰浸取渣	2M 硫酸液	60°C (4h)	6.52	60.14	5.86	4.89	22.13	0.22
5	粉煤灰浸取渣	2M 硫酸液	100°C (4h)	6.47	60.42	5.81	4.93	22.18	0.19
6	粉煤灰浸取渣	2M 盐酸液	60°C (4h)	6.45	60.17	5.78	4.95	22.09	0.20
7	粉煤灰浸取渣	2M 盐酸液	100°C (4h)	6.49	60.31	5.92	4.92	22.15	0.17

表 2 数据说明, 用 10 % 碳酸钠液、2 M 硫酸液及 2 M 盐酸液均无法从原状粉煤灰中提取氧化铝。为从粉煤灰中提取氧化铝, 需将粉煤灰进行处理, 使莫来石中的 Al₂O₃ 成为活性氧化铝。

2.2 粉煤灰的活化及活化粉煤灰的矿物组成

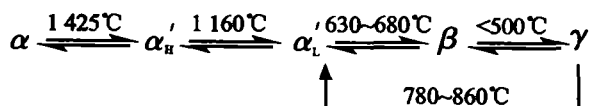
利用改变粉煤灰的矿物组成活化粉煤灰, 即在粉煤灰中加入一定量的石灰石, 并在高温下煅烧, 使粉煤灰中的莫来石和石英变为硅酸二钙和七铝十二钙。



用 X 射线衍射法对活化后的粉煤灰进行矿物组成测定, 实验结果表明, 试样中的主要矿物组成为硅酸二钙(C₂S)和七铝十二钙(C₁₂A₇) (见图 2)。

2.3 影响硅酸二钙晶相转变的因素

硅酸二钙具有 5 种晶型, 在不同温度区可相互转换, 即:



由于 β-C₂S 中的钙离子具有不规则配位, 其结构

图 2 活化粉煤灰的 X 射线衍射图

是不稳定的, 在一定条件下可转换成 γ-C₂S。

将粉煤灰与石灰石的混合物经高温煅烧处理, 虽可使粉煤灰中的氧化铝活化, 但煅烧后的产物都是块状烧结物。为了提取氧化铝, 需将块状烧结物粉磨至一定细度, 这将消耗大量电能。若利用 C₂S 晶相转变过程中产生的体积膨胀(处于介稳的 β-C₂S 向稳定的 γ-C₂S 转变时, 由于两种晶相的密度不同, 转变时体积增大 10%), 造成硅酸二钙连同其它矿物一起粉化, 可省去粉磨工序, 节省电能。但影响 C₂S 晶相转变

的干扰因素较多,如控制不好这些影响因素,将会影响 C_2S 晶相的转变,达不到预期效果,因此研究这些影响因素十分重要。影响 C_2S 晶相转变的主要因素有 CaO/SiO_2 配料比、煅烧温度、煅烧时间、样品冷却方式等,其影响情况示于图3~图6。

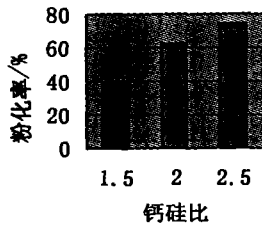


图3 钙硅比的影响

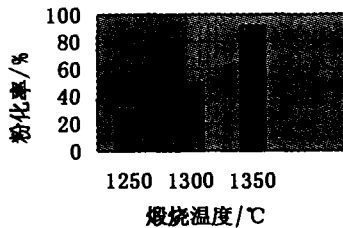


图4 煅烧温度的影响/°C

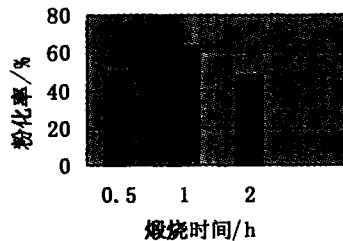


图5 煅烧时间的影响

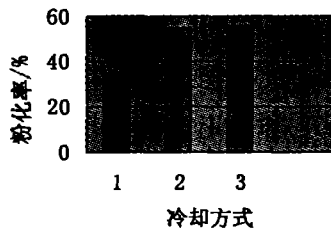


图6 冷却方式的影响

说明:图中,“1”表示试样于高温炉中自然冷却;“2”表示试样于空气中直接冷却;“3”试样于700℃保温1h后空气中冷却。

2.4 烧结料的自粉化与自粉化料的粒度

排除阻止 C_2S 晶相转变的干扰因素,可使粉煤灰与石灰石烧结产物的自粉化率达到100%(见表4),自粉化料平均粒径小于1.0 μm 。

表3 自粉化料的粒度分析

粒度/ μm	数量/%	粒度/ μm	数量/%	粒度/ μm	数量/%
0.3~0.4	7.0	0.6~0.7	8.4	1.0~1.2	3.7
0.4~0.5	35.3	0.7~0.8	6.3	1.2~1.4	2.4
0.5~0.6	24.7	0.8~1.0	4.1	>1.4	8.1

2.5 碳酸钠溶液浸取活化粉煤灰中 Al_2O_3

将活化后的粉煤灰用8% Na_2CO_3 液浸取,活化粉煤灰中的氧化铝被浸取情况示于表5。

表4 活化粉煤灰化学组成及8% Na_2CO_3 液的 Al_2O_3 浸取率 %

项目	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	MgO	Al_2O_3	Al_2O_3 提取率
自粉化料	58.74	25.73	2.64	1.34	9.87	—
一次浸取	58.72	25.68	2.61	1.30	3.73	62.2
二次浸取	58.76	25.59	2.63	1.32	1.65	55.8
总计	—	—	—	—	—	83.3

实验数据表明,用8% Na_2CO_3 液浸取活化后的粉煤灰,可提取出80%以上的氧化铝。提取氧化铝后的渣用于生产生态水泥,无废渣产生^[6]。

3 结论

1) 在粉煤灰中加入适量石灰石进行高温煅烧处理,改变粉煤灰的矿物组成结构,可利用8% Na_2CO_3 液从粉煤灰中提取 Al_2O_3 。

2) 有效消除阻止 C_2S 晶相转变的干扰因素,可保证粉煤灰煅烧烧结料的自粉化率达到100%,自粉化料的平均粒度小于1.0 μm 。

3) 利用本技术生产10万t氧化铝可消耗粉煤灰70~80万t,提取氧化铝后的渣可用于生产生态水泥。本技术为粉煤灰的高价值利用开辟了一条新的途径,使粉煤灰不再是污染环境的废弃物,而成为一种有用的资源。

参考文献:

- [1] 沈旦申. 加强政策调控力度,努力实现粉煤灰资源化[N]. 中国环境报,2001-11-28,(3).
- [2] 刘宝三. 粉煤灰利用中的问题与对策[J]. 粉煤灰综合利用,1997,(3):26-27.
- [3] 肖力光,王庆华. 粉煤灰轻质墙体砌块[J]. 吉林建材,1997,(4):42-44.
- [4] 玉峰,王景军. 粉煤灰综合利用典型案例[J]. 环境保护,1997,(11):23-25.
- [5] 方荣利. 影响 C_2S 晶相转变的因素研究[J]. 四川环境,1991,(4):15-18.
- [6] 方荣利. 江油电厂粉煤灰的利用研究[J]. 四川环境,1992,(1):28-30.

Preparation Technology of Ultrafine Powder of Active Fly - ash

FANG Rong-li, YANG Yong-fu

(College of Materials Science, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: Calcining at high temperature and controlling the crystal change of C_2S were adopted to activate flyash and to prepare ultrafine powders of flyash. Mineral compositions of flyash and activated flyash have been mensurated. The main compositions of flyash are mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) and quartz (SiO_2), and the activated flyash's are di-calcium silicate (C_2S) and $C_{12}A_7$. The main factors such as the ratio of calcium and silicate, the calcination temperature, calcination time and the cooling mode of sample influencing the crystal change of C_2S have been studied, and the best process parameters that propitious to the crystal change of C_2S have been found out. Disturbing factors of crystal change of C_2S are eliminated effectively and the complete self-pulverization of fly-ash sinter is realized, and the average diameter of powers is less than $1.0 \mu m$.

Key words: fly-ash; crystal change; self-pulverization

(编辑 姚飞)

(上接第119页)

A Numerical Method for Transmission Line Equations

ZHANG Xi¹, LIU Zong-hang², SUN Tao³

(1. College of Communication and Information Engineering, Chongqing Post and Telecommunication Academy, Chongqing 400065, China;

2. College of Communication Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China;

3. College of Electrical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: Transient analysis of transmission line has recently been received more attention because operating speeds in high-speed digital electronics are increasing. Transmission line equations are hyperbolic partial differential equations, firstly this paper deduces how to change transmission line equations into quasilinear differential equations, thus the transmission line equation numerical result is gotten by computing the differential formation of quasilinear differential equations. The constraint of voltage and current is be considered and lumped equivalent circuit mode at boundary network collaborated at the same time in finding boundary conditions. Finally the paper computes transient response of transmission line with two typical boundary conditions. Numerical result shows that this approach is an effective way. It is explicit algorithm with less CPU consumption which can get time field response directly. The agree-upon effective way does be frequency field method, however it could not get time response unless the numerical inverse laplace transformation (NILT) be introduced. Thus this approach is more effective than FFT algorithm.

Key words: transmission line equations; numerical solution of partial differential equations; transient response of transmission line

(编辑 李胜春)